

PAT-NO: JP411024282A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11024282 A  
TITLE: DEVICE AND METHOD FOR DEVELOPING  
RESIST  
PUBN-DATE: January 29, 1999

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
TAMAMURA, TOSHIAKI  
ISHII, TETSUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> N/A

APPL-NO: JP09172443  
APPL-DATE: June 27, 1997

INT-CL (IPC): G03F007/30, H01L021/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developing device and a developing method for uniformly forming high resolution by perfectly substituting final rinse liquid which will not mix with intermediate rinse liquid and developer for the intermediate rinse liquid or the developer.

SOLUTION: The developing device developing a pattern on a substrate (wafer) 2 is provided with a mechanism inclining the substrate 2 while rotating it and a mechanism supplying the developer and the rinse liquid to

the substrate 2.

This developing method is provided with a process that the developer and the rinse liquid are continuously supplied to the substrate 2 while rotating the substrate 2 in an inclined state. Or it is provided with a process that the developer and the intermediate rinse liquid are continuously supplied to the substrate 2 while rotating the substrate 2 in a substantially horizontal state and a process that the developer and the final rinse liquid are continuously supplied to the substrate 2 while rotating the substrate 2 in the inclined state.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 F I  
G 0 3 F 7/30 5 0 2  
H 0 1 L 21/027 H 0 1 L 21/30 5 6 9 C

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

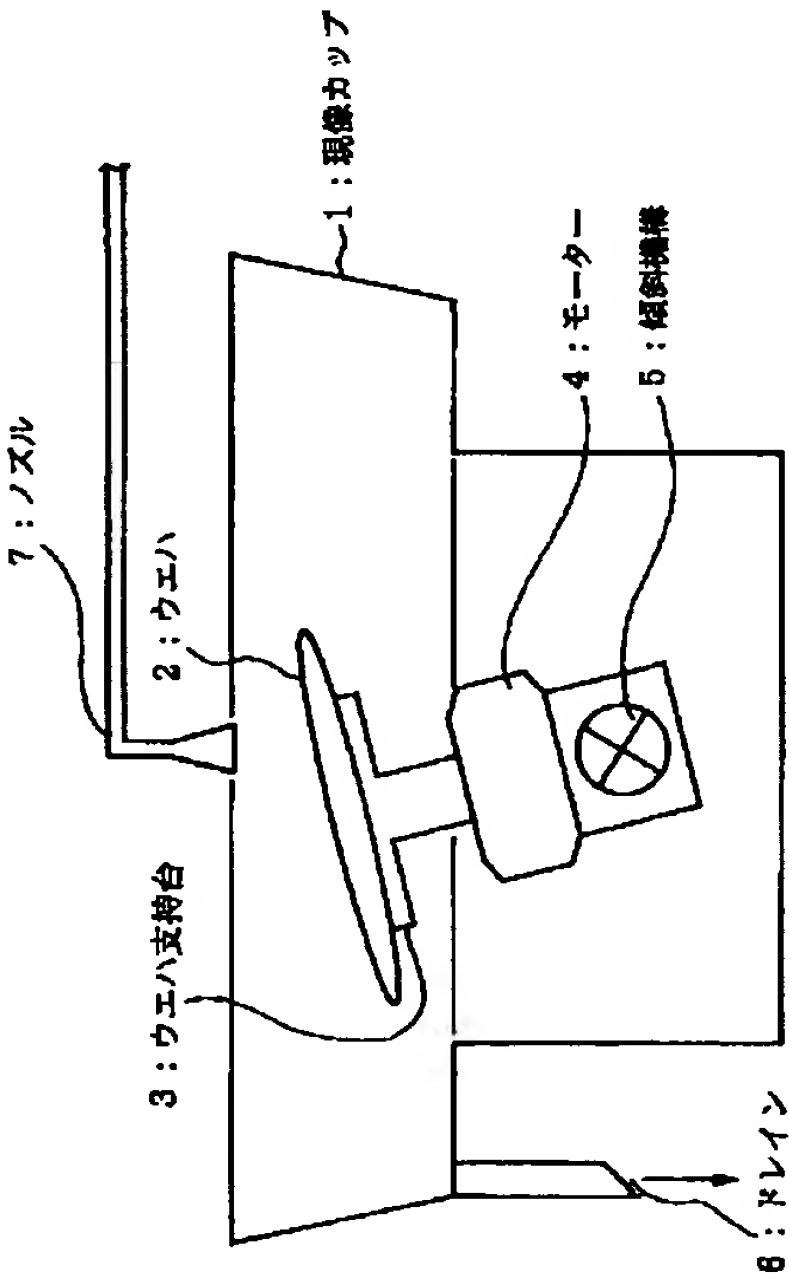
(21)出願番号	特願平9-172443	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22)出願日	平成9年(1997) 6月27日	(72)発明者	玉村 敏昭 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72)発明者	石井 哲好 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 志賀 正武

(54)【発明の名称】 レジスト現像装置及び現像方法

(57)【要約】

【課題】 中間リンス液あるいは現像液を、それらと混ざり合わない最終リンス液で完全に置換し、高い解像度を均一性良く形成するための現像装置及び現像方法の提供。

【解決手段】 基板2上のパターンを現像する現像装置において、基板2を回転させながら傾斜させる機構5と、現像液及びリンス液を基板上に供給する機構とを備えたことを特徴とするレジスト現像装置を解決手段とする。更に、基板2を傾斜状態で回転させながら、現像液及びリンス液を基板上に連続的に供給する工程を有する現像方法、あるいは、基板2を実質水平にした状態で回転させながら、現像液及び中間リンス液を基板2上に連続的に供給する工程と、基板を傾斜状態で回転させながら最終リンス液を基板2上に供給する工程とを有する現像方法を解決手段とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レジストパターンが転写された被加工基板上に、現像液と、最終リンス液または中間リンス液と最終リンス液の2種以上のリンス液を供給して該基板上のパターンを現像する現像装置において、

基板を回転させながら傾斜させる機構と、現像液及びリンス液を基板上に供給する機構とを備えたことを特徴とするレジスト現像装置。

【請求項2】 請求項1記載のレジスト現像装置において、現像液及び中間リンス液を基板に供給する時は基板を実質水平に保持し、最終リンス液を基板に供給する時は基板を傾斜させる制御手段を備えたことを特徴とするレジスト現像装置。

【請求項3】 レジストパターンが転写された被加工基板上に、現像液と、最終リンス液または中間リンス液と最終リンス液の2種以上のリンス液を供給して該基板上のパターンを現像する現像方法において、

基板を傾斜状態で回転させながら、現像液及びリンス液を基板上に連続的に供給する工程を有することを特徴とする現像方法。

【請求項4】 レジストパターンが転写された被加工基板上に、現像液と、最終リンス液または中間リンス液と最終リンス液の2種以上のリンス液を供給して該基板上のパターンを現像する現像装置において、

基板を実質水平にした状態で回転させながら、現像液または現像液と中間リンス液を基板上に連続的に供給する工程と、基板を傾斜状態で回転させながら最終リンス液を基板上に供給する工程とを有することを特徴とする現像方法。

【請求項5】 請求項3または4記載の現像方法において、基板の傾斜角が10～90度の範囲にあることを特徴とする現像方法。

【請求項6】 請求項3から5のいずれかに記載の現像方法において、最終リンス液の主成分が、単一のパーフルオロカーボン系溶剤、もしくは2種以上のパーフルオロカーボン系溶剤の混合物から成ることを特徴とする現像方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は超微細パターンを形成する際に用いる現像装置及び現像方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】超LSI加工技術ではパターンの微細化が進められ、開発段階では0.2 $\mu$ m以下の領域に入りつつある。LSIの基板加工にはドライエッチング工程が採用されており、通常、レジストをマスクとして、微細パターンが基板に転写される。このレジストパターンをドライエッチングのマスクとするためには、ある程度（通常、0.5 $\mu$ m程度）の膜厚が必要であり、また、レジ

スト塗布時のピンホール等の欠陥を無くす上でも、一定の膜厚を確保する必要がある。この場合、パターンの微細化に伴い、レジストパターンの高さとの比（アスペクト比と呼ばれる）が高くなり、現像過程で隣接するパターン同士がくっついて崩壊する現象が生じる。このパターン崩壊は最終リンス液が乾燥する際に、溶剤の表面張力により、微細なレジストパターンに機械的な力が働くことにより生じる。この問題を低減するために、最終リンス液を凍結乾燥する方法が提案されているが、液体窒素の使用や、真空乾燥過程が必要なことから、大幅なコスト増と残留不純物の影響が懸念される。一方、より簡便なパターン崩壊防止法としては、低表面張力溶剤を最終リンス液に使用する方法がある。このような溶剤として最適なのが、室温での表面張力が15dyne/cm以下のパーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン等のパーフルオロカーボン溶剤である。

【0003】しかしながら、これらのパーフルオロカーボン系溶剤は、通常の超微細加工用レジストのリンス液として用いられる水やイソプロピルアルコール等の溶剤と全く混り合わないため、最終リンス液として用いると、中間リンス液を完全に置換することが困難になる。この問題は基板寸法が大きくなったり、アスペクト比が高くなると深刻になり、実質的な解像度に大きな不均一を生じさせる。

【0004】超LSI以外に、0.1 $\mu$ m以下の極微細加工を用いて種々の微細な素子を形成する際も、微細化が進むにつれ、100nm程度の極薄いレジストを用いてもこのパターン崩壊が実質的な解像度を決めてしまうため、上記LSI製造時と本質的に同じ問題に遭遇する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は互いに混ざり合わない中間リンス液と最終リンス液、あるいは中間リンスを使用しない場合は現像液と最終リンス液を用いて現像する際に、中間リンス液あるいは現像液を最終リンス液で完全に置換し、高い解像度を均一性良く形成するための現像装置及び現像方法の提供を課題としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明では、パーフルオロカーボン系溶剤で最終リンスする際に、基板を傾斜状態で回転させながら、最終リンス液を供給することを特徴としている。従来の現像方法では、搬送されてきた基板を現像装置のカップ上に置き、保持した後、現像液、リンス液を順次供給し、最後に乾燥空気や窒素ガスで基板を乾燥させる。この間、基板は静止状態か、あるいは、低速で回転させている。このような現像方法で最終リンス液として、中間リンス液や現像液と混ざり合わないパーフルオロカーボン系溶剤を使用すると、中間リンス液あるいは現像液が基板内、特にアスペクト比の高いパターンの間に閉じ込められてしまい、完全に置換されない。このため本発明者ら

は、現像装置を工夫することにより、この置換が効率的に行われる手法を検討した結果、最終リンス時に基板を水平ではなく、傾斜状態で回転させながら、パーフルオロカーボン系溶剤を基板上に供給することにより、置換が完全に行われることを見出し、本発明に至った。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態を説明する。本実施の形態の現像装置は、被加工基板を傾斜させ、同時に回転させながら、基板上に現像液及びリンス液（中間リンス液、最終リンス液）を供給する機構を有するものである。この一例を図1に示す。

【0008】この現像装置は、現像カップ1の中に、ウエハ2（被加工基板）を保持するウエハ支持台3と、該支持台3を回転軸に固定したモーター4と、該モーター4を固定し、モーター4と支持台3とを傾斜させる傾斜機構5を配設し、該傾斜機構5によって、支持台3に固定したウエハ2を傾斜させた状態で回転させることが可能な構成になっている。傾斜機構5による傾斜角度は、10～90度の範囲とされる。現像カップ1の底部には、カップ内の現像液やリンス液を排出するためのドレイン6が設けられている。

【0009】ウエハ2の上方には、現像液またはリンス液（中間リンス液、最終リンス液）を該ウエハ2に供給するノズル7が設けられている。現像液またはリンス液をウエハ2に供給するための供給機構としては、上記の各液を収容するタンクと、タンク内に一端が挿入され、他端にはウエハ2に向けられたノズル7を有する管路とを備え、タンク内に高圧気体を供給し、管路に設けられた電磁弁を開閉することで、タンク内の液体を、ノズル7からウエハ2上に供給する機構が好適に用いられる（図示略）。それぞれの液体の供給機構は、単独のノズル7を通して、それぞれの液体を供給可能に構成してもよいし、あるいはそれぞれの液体の供給機構毎に独立したノズルを備え、ウエハ2にそれぞれの液体を供給可能な位置にそれぞれのノズルを配置した構成としてもよい。

【0010】本発明に係る現像方法の実施の形態を、上述した現像装置を用いた場合を例として説明する。この実施の形態の現像方法は、ウエハ2を回転させながら傾斜させる工程と、現像液及びリンス液（中間リンス液、最終リンス液）をウエハ2上に連続的に供給する工程とを備えている。被加工基板であるウエハ2を、現像カップ内のウエハ支持台3上に吸着保持する。このウエハ2は、適当な膜厚のレジストをスピンコートし、適宜な条件でベーキングした後、微細パターンを描画したものである。ウエハ2を傾斜させた状態で、モーター4を駆動し、ウエハ2を所望の速度で回転させ、現像液、中間リンス液、最終リンス液を順次供給する。ノズル7から供給された現像液あるいはリンス液（中間リンス液、最終リンス液）は、ドレイン6から排出される。最終リンス

液をウエハ2に供給した後、乾燥気体、例えば窒素ガスや乾燥空気を吹き付けて乾燥する。

【0011】この実施の形態では、最終リンス液が傾斜して回転するウエハ2上に供給されるため、互いに混ざり合わない現像液あるいは中間リンス液と最終リンス液の置換が効率的に行われる。

【0012】更に、別な実施の形態として、図1の現像装置において、傾斜機構5による傾斜角度を変更可能とし、現像工程および中間リンス工程では、ウエハ2を水平（正置）にして回転させ、最終リンス時にウエハ2を傾斜させる制御手段を備えて構成してもよい。傾斜機構5は、サーボモーターやシリンダーによって傾斜角度を正確に調整可能とすることが望ましい。

【0013】上記制御手段を備えた現像装置では、ウエハ支持台3にウエハ2を保持し、実質水平に保ったまま回転させ、現像液を供給して現像工程を行う。中間リンス液を供給する中間リンス工程を行う場合には、ウエハ2を実質水平に保って回転させたまま、中間リンス液を供給する。中間リンス工程の後、あるいは中間リンス不使用の場合には現像工程の後、制御手段によって傾斜機構5の傾斜角度が自動的に変更され、10～90度の範囲の所定角度にウエハ2を傾斜させる。この傾斜状態で回転するウエハ2に、最終リンス液を供給する最終リンス工程を行う。最終リンス工程の後、乾燥気体、例えば窒素ガスや乾燥空気を吹き付けて乾燥する。

【0014】本実施の形態においても、最終リンス液が傾斜して回転するウエハ2上に供給されるため、互いに混ざり合わない現像液あるいは中間リンス液と最終リンス液の置換が効率的に行われることから、最終リンス液として、低表面張力溶剤であるパーフルオロカーボン系溶剤が使用でき、かつ該溶剤を用いることが望ましい。パーフルオロカーボン系溶剤としては炭素の数が5, 6, 7に相当するパーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン及びそれらの混合物が有効であるが、更に炭素数の大きい、炭素数8, 9, 10, 11, 12, 13等のパーフルオロカーボン系溶剤及びそれらの混合物も使用可能である。

#### 【0015】

【実施例】次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【実施例1】4インチシリコン基板上にZEP-520レジストを0.25 $\mu$ mの膜厚にスピンコートし、160℃のオープンで30分間ベーキングした後、電子ビーム露光装置（日本電子製JBX-5FE）を用いて微細パターンを描画した。描画したパターンは、50nm周期から150nm周期まで、5nm刻みでライン&スペースパターンを長さ2mmにわたって、各周期10水準の露光量で描画したものを1セットとし、これをXY両方向10mm間隔でマトリックス状にウエハ全面に描画した。この基板を3枚用意し、1枚は、100rpmの回転速



5

度で、基板を傾斜することなく、ZEP系レジストの現像液であるZED-N50を供給して、5分間現像し、ついで、中間リンスとしてIPAを60秒間供給し、その後、パーフルオロヘキサンを60秒間供給し、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥した。2枚目の基板は基板傾斜機能を有する現像装置を用いて、基板を吸着保持して、30度傾斜させて100rpmの回転速度で、ZED-N50（日本ゼオン製）を供給して、5分間現像し、ついで、中間リンスとしてIPAを60秒間供給し、その後、パーフルオロヘキサンを60秒間供給し、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥した。3枚目は基板傾斜機能がある現像装置を用いて、傾斜せずに100rpmの回転速度で、ZED-N50（日本ゼオン製）を供給して、5分間現像し、ついで、中間リンスとしてIPAを60秒間供給し、その後、基板を30度傾斜し、パーフルオロヘキサンを60秒間供給し、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥した。これら3試料を電子顕微鏡でその解像性を比較したところ、正置して最終リンスを行った1枚目の試料では、基板の周辺部分では110nm周期のライン&スペースパターンまで、隣接パターンがくっつくパターン崩壊が生じることなく解像出来たが、基板の中心部分では、110nm周期、115nm周期、120nm周期のライン&スペースパターンが場所により解像できていない例が多く見られた。一方、最終リンス時に基板を傾斜した2枚目と3枚目の試料では、基板全体にわたって、110nm周期のライン&スペースパターンまで、隣接パターンがくっつくパターン崩壊が生じることなく解像出来た。この結果から明らかなように、基板を傾斜していない試料では中間リンス液のIPAが最終リンス液のパーフルオロヘキサンに完全に置換されず、基板中心部分で、IPAが窒素ガス乾燥時まで残っているのに対し、最終リンス時に基板を傾斜しながら回転させると、最終リンス液への置換が効率的になり、60秒の最終リンスで完全に置換することができ、アスペクト比4以上の超微細パターンが基板全体に均一に形成出来ることがわかった。

【0016】[実施例2] 4インチシリコン基板上にZEP-520にフラレンC60（MER社製）をレジスト高分子の重量に対して10重量%の割合で混合したものを、0.25μmの膜厚にスピンコートし、160℃のオープンで30分間ベーキングした後、電子ビーム露光装置（日本電子製JBX-5FE）を用いて微細パターンを描画した。描画したパターンは、50nm周期から150nm周期まで、5nm刻みでライン&スペースパターンを長さ2mmにわたって、各周期10水準の露光量で描画したものを1セットとし、これをXY両方向10mm間隔でマトリックス状にウエハ全面に描画した。この基板を3枚用意し、1枚は、100rpmの回転速度で、基板を傾斜することなく、ZEP系レジストの現像液であるZED-N50（日本ゼオン製）を供給して、

6

5分間現像し、ついで、中間リンスとしてIPAを60秒間供給し、その後、パーフルオロヘキサンを60秒間供給し、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥した。2枚目の基板は基板傾斜機能を有する現像装置を用いて、基板を吸着保持して、30度傾斜させて100rpmの回転速度で、ZED-N50（日本ゼオン製）を供給して、5分間現像し、ついで、中間リンスとしてIPAを60秒間供給し、その後、パーフルオロヘキサンを60秒間供給し、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥した。3枚目は基板傾斜機能がある現像装置を用いて、傾斜せずに100rpmの回転速度で、ZED-N50（日本ゼオン製）を供給して、5分間現像し、ついで、中間リンスとしてIPAを60秒間供給し、その後、基板を30度傾斜し、パーフルオロヘキサンを60秒間供給し、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥した。これら3試料を電子顕微鏡でその解像性を比較したところ、正置して最終リンスを行った1枚目の試料では、基板の周辺部分では90nm周期のライン&スペースパターンまで、隣接パターンがくっつくパターン崩壊が生じることなく解像出来たが、基板の中心部分では、90nm周期から105nm周期までのライン&スペースパターンが場所により解像できていない例が多く見られた。一方、最終リンス時に基板を傾斜した2枚目と3枚目の試料では、基板全体にわたって、90nm周期のライン&スペースパターンまで、隣接パターンがくっつくパターン崩壊が生じることなく解像出来た。この結果から明らかなように、基板を傾斜していない試料では中間リンス液のIPAが最終リンス液のパーフルオロヘキサンに完全に置換されず、基板中心部分で、IPAが窒素ガス乾燥時まで残っているのに対し、最終リンス時に基板を傾斜しながら回転させると、最終リンス液への置換が効率的になり、60秒の最終リンスで完全に置換することができ、アスペクト比5以上の超微細パターンが基板全体に均一に形成出来ることがわかった。

【0017】[実施例3] 6インチシリコン基板上に化学増幅型X線用レジストSEPR-44-D（信越化学製）を0.5μmの膜厚にスピンコートし、100℃、120秒の条件でプリベークした後、SORビームラインを用いて、X線露光した。露光後、75℃、120秒の条件でポストベークした。用いたX線マスクは20mm角のウィンドウを有し、この中に100nm周期から300nm周期まで、10nm刻みで1:1のライン&スペース比を持つ0.4μm膜厚のタンタル製のライン&スペースパターンが長さ2mmにわたって形成された部分が、XY両方向10mm間隔で2×2のマトリックス上に配置されている。このマスクパターンを更に20mm間隔でマトリックス状にウエハ全体に同一条件でステップ&リピート露光した。この基板を3枚用意し、1枚は、100rpmの回転速度で、基板を傾斜することなく、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの

7

2. 1%水溶液を供給して、1分間現像し、ついで、中間リンスとして純水を60秒間供給し、その後、パーフルオロヘキサンを60秒間供給し、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥した。2枚目の基板は基板傾斜機能を有する現像装置を用いて、基板を吸着保持して、30度傾斜させて100rpmの回転速度で、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.1%水溶液を供給して、1分間現像し、ついで、中間リンスとして純水を60秒間供給し、その後、パーフルオロヘキサンを60秒間供給し、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥した。3枚目は基板傾斜機能がある現像装置を用いて、傾斜せずに100rpmの回転速度で、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.1%水溶液を供給して、1分間現像し、ついで、中間リンスとして純水を60秒間供給し、その後、基板を30度傾斜し、パーフルオロヘキサンを60秒間供給し、最後に窒素ガスを吹き付けて乾燥した。これら3試料を電子顕微鏡でその解像性を比較したところ、正置して最終リンスを行った1枚目の試料では、基板の周辺部分では160nm周期のライン&スペースパターンまで、隣接パターンがくっつくパターン崩壊が生じることなく解像出来たが、基板の中心部分では、160nm周期から180nm周期までのライン&スペースパターンが場所により解像できていない例が多く見られた。一方、最終リンス時に基板を傾斜した2枚目と3枚目の試料では、基板全体にわたって、160nm周期のライン&スペースパターンまで、隣接パターンがくっつくパターン崩壊が生じることなく解像出来た。この結果から明らかのように、基板を傾斜していない試料では中間リンス液の純水が最終リンス液のパーフルオロヘキサンに完全に置換されず、基板中心部分で、純水が窒素ガス乾燥時まで残っているのに対し、最終リンス時に基板を傾斜しながら回転させると、最終リンス液への置換が効率的になり、60秒の最終リンスで完全に置換することができ、アスペクト比5以上の超微細パターンが基板全体に均

8

一に形成出来ることがわかった。

【0018】以上、上述した実施例ではレジストとして、化学増幅系レジストSEPR-44-DをX線露光した場合と、ZEP、あるいはフラーレンC60添加ZEPを電子線露光した場合について説明したが、他の種類のレジストやエキシマーレーザを用いた光露光に適用しても、高解像度が得られることは明らかである。また、基板の傾斜角は、10~90度の範囲で同様の効果が得られた。最終リンス液としてはパーフルオロカーボン系溶剤が好ましい。パーフルオロカーボン系溶剤としては炭素の数が5, 6, 7に相当するパーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン及びそれらの混合物が有効であるが、更に炭素数の大きい、炭素数8, 9, 10, 11, 12, 13等のパーフルオロカーボン系溶剤及びそれらの混合物も使用可能である。

【0019】

【発明の効果】本発明に従うと、大面積の基板を用いても、低表面張力を有するパーフルオロカーボン系のリンスによる高アスペクト比のパターンが、均一性良く得られることから、超LSI製造やこれに用いるX線マスク製造、微細回折格子等の光学部品製造に大きな効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る現像装置の一例を示す概略構成図。

【符号の説明】

- 1 現像カップ
- 2 ウエハ（被加工基板）
- 3 ウエハ支持台
- 4 モーター
- 5 傾斜機構
- 6 ドレイン
- 7 ノズル

【図1】

